LÄVOGLUCOSAN UND AROMATISCHE DIAMINE

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Bonn.

vorgelegt von
Joseph Arnold Bordo
aus Essen.

LÄVOGLUCOSAN UND AROMATISCHE DIAMINE

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Bonn.

vorgelegt von
Joseph Arnold Bordo
aus Essen.

Duisburg a. Rh. 1929
Heinrich Rosendahl.

Referent:
Privatdozent Dr. H. Rheinboldt.

Korreferent:
Prof. Dr. P. Pfeiffer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Mai 1928.

Meinen lieben Eltern!

Lebenslauf.

Ich, Joseph Arnold Bordo, katholischer Konfession, Sohn des Kalkulators Joseph Bordo und seiner Ehefrau Maria Antonie Siepmann, genannt Albers, wurde am 9. Februar 1901 zu Essen-Rüttenscheid geboren. Ich besuchte dortselbst vier Jahre die Volksschule und anschließend die Humboldt-Oberrealschule zu Essen bis zum Reifezeugnis, das ich Ostern 1921 erhielt. Nach einjähriger praktischer Tätigkeit bei der Firma Fried. Krupp A.-G. Essen widmete ich mich dem Studium der Chemie und wurde zum ersten Male im Mai 1922 in Kiel immatrikuliert. Dortselbst bestand ich im Sommersemester 1924 mein erstes Verbandsexamen. Im Sommersemester 1925 wechselte ich die Universität und setzte mein Studium in Bonn fort, wo ich mein zweites Verbandsexamen im Sommersemester 1926 bestand. Im selben Semester begann ich meine Doktorarbeit bei Herrn Privatdozent Dr. H. Rheinboldt, die ich im Wintersemester 1927/28 beendete. Meine Lehrer waren Prof. Dr. Pfeiffer, Privatdozent Dr. H. Rheinboldt, Geheimrat Prof. Dr. Brauns, Prof. Dr. Konen. Seit September 1928 bin ich im Forschungs-Institut der Vereinigten Stahlwerke A.-G., Dortmund, angestellt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Bonn ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozent Dr. H. Rheinboldt, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für die gütige Unterstützung und den jederzeit gern erteilten Rat meinen ehrerbietigen Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Theoretischer Teil 7

Experimenteller Teil 12

1. Lävoglucosan und Benzidin 12
2. Lävoglucosan und Tolidin 13
3. Lävoglucosan und Dianisidin 14
4. Lävoglucosan und 4,4'-Diamidodiphenylmethan . . . 14
5. Lävoglucosan und 3,3'-Diaminoazobenzol 15
6. Lävoglucosan und o-Dichlorbenzidin 16
7. Lävoglucosan und m-Amidobenzidin 17
8. Lävoglucosan und m-Dichlorbenzidin 17
9. Lävoglucosan und m-Nitrobenzidin 18
10. Lävoglucosan und 1,5-Naphthylendiamin 18
11. Lävoglucosan und p,p'-Diamidobenzophenon . . . 19
12. Lävoglucosan und p,p'-Diaminoazobenzol 20
13. Lävoglucosan und 2,4-Diaminoazobenzol 20
14. Lävoglucosan und o-Phenylendiamin 21
15. Lävoglucosan und m-Phenylendiamin 21
16. Lävoglucosan und p-Phenylendiamin 22
17. Lävoglucosan und p-Aminobiphenyl 22
18. Lävoglucosan und p-Aminoazobenzol 23
19. Lävoglucosan und Diphenyl 24
20. Lävoglucosan und Diphenylmethan 24
21. Lävoglucosan und Diphenylamin 25
22. Lävoglucosan und Azobenzol 25
23. Lävoglucosan und Benzophenon 26
24. Lävoglucosan und Tetramethylbenzidin 26
25. Lävoglucosan und Tetramethyldiamidodiphenylmethan . . 27
26. Lävoglucosan und Tetramethyldiamidobenzophenon . . 27
27. Triacetyllävoglucosan und Benzidin 28
28. Triacetyllävoglucosan und Tolidin 29
29. Triacetyllävoglucosan und Dianisidin 29
30. Tribenzoyllävoglucosan und Benzidin 29
31. Tribenzoyllävoglucosan und Tolidin 30
32. Tribenzoyllävoglucosan und Dianisidin 30
33. Tribenzoyllävoglucosan und p,p'-Diamidodiphenylmethan . 31

Theoretischer Teil.

Vorliegende Arbeit verdankt ihre Entstehung folgender Überlegung:

Von verschiedenen Forschern wurde bereits vor längerer Zeit eine Verwandtschaft der den substantiven Baumwollfarbstoffen zugrunde liegenden aromatischen Diamine zur Baumwollfaser angenommen.

So beobachtete Richard Möhlau[1]) die Aufnahme von Benzidin aus Benzidinchlorhydratlösungen durch Baumwolle (ermittelt durch Diazotierung des von der Faser fixierten Benzidins und Kupplung mit Naphtionsäure und Salicylsäure) und schloß daraus auf eine Verwandtschaft des Paradiamidodiphenylrestes zur Baumwollfaser, die auch für die Anfärbung durch substantive Farbstoffe maßgebend sein soll.

James Just[2]) diazotierte das von der Faser aufgenommene Benzidin und kuppelte mit ß-Naphtol.

Eingehend studierte das Verhalten von Aminen gegen Baumwolle Léo Vignon[3]), um die substantiven Eigenschaften der Baumwollfarbstoffe zu erklären.

Nachstehend sind seine Resultate tabellarisch wiedergegeben. Angewandt wurden jeweils 1 Gramm Baumwolle und 1 Gramm des Chlorhydrats der Base in 250 ccm Wasser; für das alkalische Bad wurden jeweils 3,5 Gramm Natriumcarbonat zugegeben. Die fixierten Mengen wurden entweder aus der Gewichtszunahme der Baumwolle oder durch Analyse

---

[1]) Richard Möhlau, B. **19**, 2014, (1886).

[2]) James Just, Chemiker-Zeitung **21**, 140, (1897).

[3]) Léo Vignon, Comptes Rendus, **125**, 359, (1897).
C. **1897** II, 651,
C. **1898** II, 455,
C. **1899** I, 74.

der Bäder vor und nach dem Versuch bestimmt. Von 100 Gramm Baumwolle wurden, 15 Minuten mit den kochenden Lösungen behandelt, aufgenommen in Gramm:

	neutrales Bad	alkalisches Bad
Ammoniak	0,2—0,4	0,2
Hydroxylamin	0,0—0,3	0,2
Hydrazin	1,2	1,7
Phenylhydrazin	3,6	2,9
Diphenyl (aus Benzollösung)	0,0	2,9
Azobenzol (aus Benzollösung)	0,0	2,9
Anilin	0,1	0,1
Dimethylanilin	0,0	0,0
Diphenylamin	0,4	0,4
o-Phenylendiamin	0,4	0,6
m-Phenylendiamin	6,4	2,4
p-Phenylendiamin	6,7	3,2
Benzidin	5,7—6,2	5,6
Tetramethylbenzidin	7,0	6,3
Benzidinsulfon	7,4	4,8
Diamidostilbendisulfosäure	3,5	3,6
Dianisidin	6,9	5,7
Diamidonaphthalin	0,1	1,7

Auffallend ist die starke Sorption der Diamine, mit Ausnahme von o-Phenylendiamin und Diamidonaphthalin, durch Baumwolle. Ebenso werden Hydrazine gebunden, während Diphenyl und Azobenzol — allerdings aus Benzollösung — nicht fixiert werden.

Vignon schließt aus seinen Versuchen auf eine besondere Verwandtschaft der Gruppierungen

$$\equiv N \cdot R \cdot N \equiv$$

resp.

$$\equiv N \cdot N \equiv$$

zum Cellulosemolekül, indem er annimmt, daß der dreiwertige Stickstoff durch Übergang in den fünfwertigen Zustand die Bindung vermittelt. Für diese Ansicht wird als experimenteller Beweis angeführt, daß das Jodmethylat des Tetramethylbenzidins nicht fixiert wird. Im Gegensatz zu diesen Befunden

wird von A. G. Green und R. Levy[1]) jede Verwandtschaft des Benzidins zu Cellulose bestritten, da nach ihren Versuchen nach Behandeln von Baumwolle mit Benzidinchlorhydratlösungen die gesamte Säure in der Lösung gefunden wird.

Dieser Einwand erscheint aber nicht stichhaltig, da man weiß, daß Salze organischer Basen, z. B. auch Farbstoffsalze, bei der Adsorption durch Faserstoffe so gespalten werden, daß die gesamte Säure in der Flotte verbleibt und nur die Base fixiert wird.

Da somit zahlreiche Versuche für eine Sorption der Grundkörper der substantiven Baumwollfarbstoffe durch Cellulose sprechen, so erschien es wertvoll, zu untersuchen, ob diese Stoffe mit Cellulose Molekülverbindungen zu bilden vermögen. Konnte dies bejahend beantwortet werden, so wäre damit ein wichtiger Beitrag zur Erklärung der Natur der Adsorptionskräfte geliefert[2]). Da die Cellulose selbst für diese Untersuchung nicht in Betracht kommt, wurde als Modell das Lävoglucosan gewählt, das nicht nur seiner Bruttoformel

$$C_6 H_{10} O_5$$

nach mit der Cellulose

$$[C_6 H_{10} O_5] n$$

übereinstimmt, sondern auch wie diese drei alkoholische Hydroxylgruppen besitzt:

$$C_6 H_7 O_2 (OH)_3.$$

Wenn zunächst vermutet werden darf, daß die Hydroxylgruppen der Cellulose für die Bindung der Diamine in Betracht kommen, da z. B. Acetylcellulose nicht durch substantive Farbstoffe anfärbbar ist, so konnte für die beabsichtigten Versuche in der Tat das Lävoglucosan als ein geeignetes Modell der Cellulose betrachtet werden.

Als Untersuchungsmethode diente die Aufnahme der Zustandsdiagramme. Wie H. Rheinboldt[3]) bereits zeigte, liefert die Aufnahme der Erstarrungskurven mittels der thermischen Analyse ein Kurvenbild, das eine Verbindung von

---

[1]) R. Levy und A. G. Green. Rev. mat **1**, 378 (1897)
2, 28 (1898)

[2]) vgl. Die Theorie der „Elektroaffinen Adsorption", von H. Rheinboldt und E. Wedekind, Kolloidchem. Beihefte **17**, 157 ff. (1923); C. **1923** IV. 495.

[3]) Habilitationsschrift Bonn 1924.

Lävoglucosan mit Benzidin andeutet. Nach dem Ausbau des Auftau-Schmelzverfahrens[1]) wurden von Fräulein M. Kircheisen mit Benzidin, Tolidin und Dianisidin ähnliche Ergebnisse erhalten[2]). Jedoch lieferte erst ein im Hochvakuum bei etwa 140° getrocknetes Lävoglucosan bei meinen Versuchen Auftau-Schmelzdiagramme, die auf die Zusammensetzung der vorliegenden Verbindungen schließen lassen. Nach meinen Versuchen ergibt sich folgendes Bild:

Lävoglucosan vereinigt sich mit Benzidin, Tolidin, Dianisidin, 33'-Diaminoazobenzol, o-Dichlorbenzidin und m-Amidobenzidin im Verhältnis 2 : 1 zu Molekülverbindungen, die sich im „Auftau-Schmelzdiagramm" durch ein deutliches, wenn auch wenig ausgeprägtes, Maximum anzeigen. Ein ausgesprochenes Maximum zeigt dagegen das System Lävoglucosan : 4,4'-Diamidodiphenylmethan.

Monoaminoderivate und solche, bei denen die Aminogruppen nicht auf zwei Kerne verteilt sind, liefern keine Verbindungen, wie die Systeme von Lävoglucosan mit Aminobiphenyl, p-Aminoazobenzol und 2,4-Diaminoazobenzol zeigen. Die zugehörigen Grundkörper Diphenyl, Diphenylmethan, Azobenzol, Diphenylamin, Benzophenon besitzen keine Verwandtschaft zu Lävoglucosan; hier kommt es zur Ausbildung ausgedehnter Mischungslücken im flüssigen Zustand. Acetyliert oder benzoyliert man die Hydroxylgruppen des Lävoglucosans, so geht die Verbindungsfähigkeit mit den Diaminen verloren, wie Versuche von Triacetyllävoglucosan mit Benzidin, Tolidin und Dianisidin, sowie von Tribenzoyllävoglucosan mit Benzidin, Tolidin, Dianisidin und 4,4'-Diamidodiphenylmethan zeigen.

Auch die Erfahrung, daß durch Substitution in meta-Stellung zu den Aminogruppen die Eigenschaft des Benzidins, direkt ziehende Farbstoffe zu liefern, verloren geht, wurde bei meinen Versuchen wiedergefunden. So vereinigen sich m-Dichlor- sowie m-Nitrobenzidin nicht mit Lävoglucosan zu Molekülverbindungen; vielmehr weisen die Zustandsdiagramme Mischkristallbildung auf.

---

[1]) **H. Rheinboldt, K. Hennig** und **M. Kircheisen,** Journ. f. prakt. Chemie **111**, 242 (1925), **112**, 187 (1926), **113**, 199 und 348 (1926). C. **1926** I 2069, 2873, **1926** II 1113 und 2031.

[2]) vgl. Zeitschr. f. angew. Chemie **39**, 563 (1926).

Abweichend von den Resultaten von L. Vignon wurde gefunden, daß durch Methylierung der Aminoverbindungen deren Verbindungsfähigkeit verloren geht. Die Systeme von Tetramethylbenzidin, Tetramethyldiamidodiphenylmethan und Tetramethyldiamidobenzophenon weisen ausgedehnte Mischungslücken und kein Anzeichen für das Vorliegen einer Verbindung der Komponenten auf; auch o-, m- und p-Phenylendiamin scheinen mit Lävoglucosan nur ein einfaches Eutektikum zu liefern. In Übereinstimmung mit L. Vignon wurde dagegen gefunden, daß 1,5-Naphthylendiamin keine Verbindung mit Lävoglucosan liefert; es ergab sich im Auftau-Schmelzdiagramm das Vorliegen eines einfachen Eutektikums in einem Kurvenbild, das dem von H. Rheinboldt[1]) mittels thermischer Analyse erhaltenen Diagramm entspricht. Daß auch in den Systemen pp'-Diaminobenzophenon und pp'-Diaminoazobenzol mit Lävoglucosan keine Verbindungen aufgefunden werden konnten, mag auf den hohen Schmelzpunkt dieser Stoffe zurückgeführt werden[2]).

Aus den geschilderten Versuchen geht hervor, daß sich Diamine mit Lävoglucosan zu Molekülverbindungen zu vereinigen vermögen; es darf daher rückgeschlossen werden, daß die sorptive Bindung dieser Stoffe durch Cellulose auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist.

---

[1]) H. Rheinboldt, Habilitationsschrift Bonn 1924.

[2]) vgl. das tiefer schmelzende 3,3'-Diaminoazobenzol, bei dem die Bildung einer Verbindung nachweisbar ist.

Experimenteller Teil.

Darstellung und Reinigung von Lävoglucosan.

Jeweils 60 Gramm Kartoffelstärke wurden in einem 1-Liter-Kolben aus schwer schmelzbarem Glas mit niedrigem weiten Ansatzrohr im Vakuum destilliert. Unter günstigen Bedingungen erhält man bis zu 50% Rohlävoglucosan. Beim Versuch wurde zunächst die Apparatur (1-Liter-Kolben mit vorgelegtem Fraktionskolben, sowie einer Saugflasche) innerhalb 3 Minuten auf 11—13 mm Druck evakuiert. Dann wurde der Destillationskolben rasch auf eine Temperatur von ca. 270—300° gebracht. Zunächst gingen gelbe Dämpfe, dann ein braunrotes Öl über. Die Destillation war meist innerhalb 45 Minuten beendet. Das Rohlävoglucosan wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und zur Kristallisation gebracht; die Kristallisation wurde unter Zusatz von Tierkohle so lange wiederholt, bis sich aus der nahezu farblosen Mutterlauge reine durchsichtige Kristalle abschieden. Diese wurden getrocknet, gepulvert und im Hochvakuum bei etwa 140° scharf getrocknet.

Beschreibung der Versuche.

Die Gesamteinwage der beiden Komponenten betrug bei jeder Probe 100 mg.

1. Lävoglucosan und Benzidin.

Das Benzidin wurde gereinigt durch sechsmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol. Die Schmelzen wurden in kleinen Röhrchen hergestellt. Die Schmelzen der Nummern 5, 6, 7 erstarrten erst nach längerem Stehen im Exsikkator.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1	—	0,0	127,0	128,0
2	20,0	20,0	97,0	117,0
3	30,0	30,0	97,0	111,0
4	40,0	40,0	97,0	104,0
5	50,0	50,0	97,0	102,5
6	55,0	55,0	97,0	106,0
7	60,0	60,0	97,0	108,0
8	65,0	65,0	100,0	108,5
9	70,0	70,0	99,0	108,0
10	75,0	75,0	99,0	106,5
11	80,0	80,0	99,0	104,5
12	85,0	85,0	99,0	105,0
13	90,0	90,0	99,0	130,0
14	—	100,0	176,0	178,5

Die beiden Komponenten vereinigen sich zu einer Verbindung im Verhältnis 2 : 1 (63,8% Lävoglucosan), die bei 109° schmilzt; die beiden Eutektika liegen bei 47% und 84% Lävoglucosan, sowie 97° resp. 99°.

2. Lävoglucosan und Tolidin.

Das Tolidin lag rein vor. Die in kleinen Röhrchen hergestellten Schmelzen erstarrten erst nach mehrtägigem Stehen im Exsikkator vollkommen.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1	—	0,0	128,0	129,0
2	20,0	20,0	110,5	123,0
3	30,0	30,0	110,5	120,0
4	40,0	40,0	110,5	117,0
5	45,0	45,0	110,5	115,5
6	50,0	50,0	110,5	114,0
7	55,0	55,0	110,5	113,5
8	60,0	60,0	112,0	116,0
9	65,0	65,0	110,5	113,5
10	70,0	70,0	110,5	123,5
11	80,0	80,0	110,5	144,0
12	—	100,0	176,0	178,5

Die Komponenten geben eine Verbindung im Verhältnis 2 : 1 (60,4% Lävoglucosan), die bei 116° schmilzt. Die beiden Eutektika liegen bei 53% und 66% Lävoglucoson mit den gleichen Schmelzpunkten von 110,5°.

3. Lävoglucosan und Dianisidin.

Das Dianisidin wurde durch Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas schwefliger Säure rein erhalten. Die Schmelzen wurden in kleinen Röhrchen hergestellt und blieben lange zähflüssig, sodaß die Auftau- und Schmelzpunkte erst nach längerem Verbleiben im Exsikkator aufgenommen werden konnten.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1	—	0,0	135,5	136,0
2	10,0	10,0	114,0	133,0
3	20,0	20,0	114,0	130,0
4	25,0	25,0	114,0	128,5
5	30,0	30,0	114,0	127,0
6	35,0	35,0	114,0	125,0
7	40,0	40,0	114,0	124,0
8	45,0	45,0	114,0	122,0
9	50,0	50,0	114,0	118,0
10	52,5	52,5	114,0	118,0
11	55,0	55,0	114,5	119,0
12	57,5	57,5	116,0	120,0
13	60,0	60,0	114,0	119,0
14	65,0	65,0	114,0	118,0
15	75,0	75,0	114,0	138,5
16	85,0	85,0	114,0	155,0
17	—	100,0	176,0	178,5

Die beiden Komponenten geben eine Verbindung im Verhältnis 2 : 1 (57,0% Lävoglucosan), die bei 120° schmilzt und im Diagramm durch zwei Eutektika bei etwa 51% und 64% Lävoglucosan mit den Schmelzpunkten 114° begrenzt wird.

4. Lävoglucosan und 4,4'-Diamidodiphenylmethan.

Das 4,4'-Diamidodiphenylmethan wurde durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt; die Schmelzen wurden in Röhrchen hergestellt und erstarrten in relativ kurzer Zeit.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1	—	0,0	85,5	87,0
2	5,0	5,0	74,0	85,0
3	10,0	10,0	74,0	81,0
4	15,0	15,0	74,0	76,5
5	20,0	20,0	74,0	80,0
6	25,0	25,0	74,0	86,5
7	30,0	30,0	74,0	91,5
8	40,0	40,0	74,0	99,5
9	50,0	50,0	74,0	104,5
10	55,0	55,0	74,0	106,0
11	60,0	60,0	95,0	107,0
12	65,0	65,0	98,5	106,5
13	70,0	70,0	98,5	104,0
14	75,0	75,0	98,5	108,0
15	80,0	80,0	98,5	122,0
16	85,0	85,0	98,5	136,5
17	90,0	90,0	98,5	150,0
18	95,0	95,0	101,0	164,5
19	—	100,0	177,0	179,0

Das System weist bei 60,4% Lävoglucosan ein ausgesprochenes Maximum auf, das einer Verbindung der Komponenten im Verhältnis 2 : 1 entspricht. Schmelzpunkt 107°. Die beiden Eutektika liegen bei 16% resp. 73% Lävoglucosan mit den Schmelzpunkten 74° und 98,5°.

5. Lävoglucosan und 3,3'-Diaminoazobenzol.

Das 3,3'-Diaminoazobenzol wurde durch viermaliges Umfällen aus Alkohol mit Wasser gereinigt. Die Schmelzen wurden in Röhrchen hergestellt. Da die Schmelzen teilweise recht dunkel gefärbt sind, konnten in dem Gebiet bis 30% Lävoglucosan die Schmelzpunkte nicht ermittelt werden.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1	—	0,0	154,0	156,0
2	30,0	30,0	127,5	139,0
3	40,0	40,0	127,5	133,0

4	45,0	45,0	127,5	132,0
5	50,0	50,0	127,5	137,0
6	55,0	55,0	127,5	139,5
7	60,0	60,0	131,5	140,5
8	65,0	65,0	130,0	140,0
9	70,0	70,0	130,0	138,0
10	75,0	75,0	130,0	135,0
11	80,0	80,0	130,0	134,0
12	85,0	85,0	130,0	149,5
13	90,0	90,0	130,0	160,0
14	—	100,0	177,0	179,0

Die beiden Komponenten liefern eine Verbindung im Verhältnis 2 : 1 (60,5% Lävoglucosan), die bei 140,5° schmilzt. Die beiden Eutektika liegen bei 43% resp. 79% Lävoglucosan mit den Schmelzpunkten 127,5° und 130°.

6. Lävoglucosan und o-Dichlorbenzidin.

Das o-Dichlorbenzidin wurde dreimal aus Alkohol umkristallisiert. Die Schmelzen, die in Röhrchen hergestellt wurden, erstarrten rasch.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1	—	0,0	132,0	133,0
2	10,0	10,0	119,0	131,5
3	20,0	20,0	119,0	130,0
4	30,0	30,0	119,0	127,5
5	35,0	35,0	119,0	125,0
6	40,0	40,0	119,0	121,5
7	45,0	45,0	119,0	124,0
8	50,0	50,0	119,0	126,5
9	55,0	55,0	122,0	128,0
10	60,0	60,0	121,0	127,5
11	70,0	70,0	121,0	125,0
12	80,0	80,0	121,0	133,0
13	90,0	90,0	121,0	158,0
14	—	100,0	177,0	179,0

Die Komponenten liefern eine Verbindung im Verhältnis 2 : 1 (56,2% Lävoglucosan), die bei 128° schmilzt und durch die beiden Eutektika bei 42% resp. 75% Lävoglucosan mit den Schmelzpunkten 119° und 121° begrenzt wird.

7. Lävoglucosan und m-Amidobenzidin.

m-Amidobenzidin wurde durch dreimaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Die in Röhrchen hergestellten Schmelzen erstarrten nach zweitägigem Stehen im Exsikkator.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1	—	0,0	132,5	134,0
2	10,0	10,0	98,0	128,0
3	20,0	20,0	98,0	121,5
4	30,0	30,0	98,0	114,5
5	40,0	40,0	98,0	106,5
6	50,0	50,0	98,0	104,0
7	55,0	55,0	98,0	106,0
8	60,0	60,0	100,0	107,0
9	65,0	65,0	102,0	107,0
10	70,0	70,0	102,0	106,0
11	75,0	75,0	102,0	104,5
12	80,0	80,0	102,0	108,0
13	90,0	90,0	102,0	144,5
14	95,0	95,0	102,0	163,5
15	—	100,0	177,0	179,0

Die beiden Komponenten liefern eine Verbindung im Verhältnis 2 : 1 (62,0% Lävoglucosan) mit dem Schmelzpunkt 107,5°. Die beiden Eutektika bei 47% und 78% Lävoglucosan schmelzen bei 98° resp. bei 102°.

8. Lävoglucosan und m-Dichlorbenzidin.

m-Dichlorbenzidin wurde durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Die im Röhrchen hergestellten Schmelzen erstarrten schon beim Abkühlen.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1	—	0,0	163,0	164,0
2	5,0	5,0	149,0	161,5
3	10,0	10,0	147,0	158,5
4	20,0	20,0	135,0	153,0
5	25,0	25,0	130,0	150,5
6	30,0	30,0	126,0	150,0

7	40,0	40,0	121,0	148,5
8	50,0	50,0	118,0	146,0
9	55,0	55,0	117,0	144,0
10	60,0	60,0	116,0	142,0
11	70,0	70,0	115,5	137,0
12	80,0	80,0	115,0	128,5
13	85,0	85,0	114,5	122,0
14	90,0	90,0	114,5	144,0
15	95,0	95,0	122,0	164,0
16	—	100,0	176,0	178,5

Das Auftau-Schmelzdiagramm zeigt eine typische Mischkristallbildung nach Typus IV von Roozeboom.

9. Lävoglucosan und m-Nitrobenzidin.

m-Nitrobenzidin wurde dreimal aus Alkohol umkristallisiert. Die Schmelzen der Komponenten (in Röhrchen hergestellt) erstarrten ziemlich rasch.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftaupunkt °C	Schmelzpunkt °C
1	—	0,0	142,0	143,0
2	2,5	2,5	128,0	141,0
3	5,0	5,0	128,0	139,0
4	10,0	10,0	117,5	134,0
5	15,0	15,0	113,5	130,0
6	20,0	20,0	109,5	129,0
7	25,0	25,0	106,5	128,5
8	30,0	30,0	104,5	126,5
9	35,0	35,0	103,0	125,5
10	40,0	40,0	101,5	124,0
11	50,0	50,0	100,0	120,0
12	60,0	60,0	99,0	116,0
13	70,0	70,0	99,0	111,0
14	85,0	85,0	99,0	112,5
15	90,0	90,0	103,0	142,0
16	—	100,0	176,0	178,5

Das Auftau-Schmelzdiagramm erweist das Vorliegen von Mischkristallen ähnlich wie bei dem System 8.

10. Lävoglucosan und 1,5-Naphthylendiamin.

1,5-Naphthylendiamin wurde durch dreimaliges Umkristallisieren aus Chloroform gereinigt. Die Schmelzen wurden in Röhrchen hergestellt; sie erstarrten rasch.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1	—	0,0	188,0	189,5
2	20,0	20,0	125,0	180,0
3	30,0	30,0	125,0	175,0
4	40,0	40,0	125,0	170,0
5	50,0	50,0	125,0	163,5
6	60,0	60,0	125,0	157,5
7	70,0	70,0	125,0	150,0
8	80,0	80,0	125,0	140,0
9	85,0	85,0	125,0	133,0
10	90,0	90,0	125,0	140,0
11	95,0	95,0	125,0	163,0
12	—	100,0	177,0	179,5

Das Auftau-Schmelzdiagramm weist ein einziges Eutektikum auf bei 88 Gewichtsprozent Lävoglucosan und 125°.

11. Lävoglucosan und p,p'-Diamidobenzophenon.

p,p'-Diamidobenzophenon wurde nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten. Die in Röhrchen hergestellten Schmelzen erstarrten langsam und zeigten erst nach längerem Stehen Regelmäßigkeit in der Lage der Auftaupunkte.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1	—	0,0	235,0	237,0
2	10,0	10,0	159,0	233,5
3	30,0	30,0	159,0	221,0
4	40,0	40,0	159,0	214,0
5	50,0	50,0	159,0	206,5
6	60,0	60,0	159,0	197,5
7	70,0	70,0	159,0	188,0
8	80,0	80,0	159,0	177,5
9	90,0	90,0	159,0	166,0
10	95,0	95,0	159,0	163,0
11	—	100,0	177,0	179,0

Das System liefert keine Verbindung und weist ein einziges Eutektikum auf bei 94% Lävoglucosan und 159°.

12. Lävoglucosan und p,p'-Diaminoazobenzol.

Das p,p'-Diaminoazobenzol lag rein vor. Die in Röhrchen verschmolzenen Komponenten erstarrten sofort.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1	—	0,0	240,0	241,0
2	10,0	10,0	174,0	237,5
3	30,0	30,0	174,0	229,0
4	50,0	50,0	174,0	219,0
5	60,0	60,0	174,0	212,5
6	80,0	80,0	174,0	196,5
7	90,0	90,0	174,0	187,0
9	95,0	95,0	174,0	180,0
10	—	100,0	176,0	178,5

Das System zeigt ein einfaches Eutektikum bei 98% Lävoglucosan und 174°.

13. Lävoglucosan und 2,4-Diaminoazobenzol.

2,4-Diaminoazobenzol wurde durch viermaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von wenig Ammoniak rein erhalten. Die Schmelzen wurden in Röhrchen hergestellt. Sie sind stark gefärbt und werden mit steigender Temperatur zunehmend dunkler; bei etwa 140° tritt Zersetzung unter Verkohlung ein; infolgedessen konnten die an Lävoglucosan reichsten Gemische nicht mehr untersucht werden.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1	—	0,0	115,0	117,5
2	10,0	10,0	105,0	114,0
3	20,0	20,0	105,0	110,0
4	30,0	30,0	105,0	113,0
5	40,0	40,0	105,0	123,0
6	50,0	50,0	105,0	127,5
7	60,0	60,0	105,0	130,0
8	70,0	70,0	105,0	133,0
9	80,0	80,0	105,0	138,5
10	—	100,0	177,0	179,0

Das Auftau-Schmelzdiagramm zeigt das Vorliegen eines einfachen Eutektikums bei 25% Lävoglucosan und 105° an.

14. Lävoglucosan und o-Phenylendiamin.

o-Phenylendiamin wurde durch fünfmaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Die Komponenten wurden in Röhrchen verschmolzen.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftaupunkt °C	Schmelzpunkt °C
1	—	0,0	101,5	103,0
2	15,0	15,0	78,5	98,0
3	30,0	30,0	78,5	91,5
4	40,0	40,0	78,5	86,0
5	45,0	45,0	78,5	83,0
6	50,0	50,0	78,5	81,0
7	55,0	55,0	78,5	90,0
8	65,0	65,0	78,5	110,0
9	70,0	70,0	78,5	119,5
10	75,0	75,0	78,5	127,0
11	80,0	80,0	78,5	132,5
12	85,0	85,0	78,5	137,0
13	90,0	90,0	78,5	145,0
14	—	100,0	176,0	178,5

Das System weist ein einfaches Eutektikum auf bei 49% Lävoglucosan und 78,5°; bei den Nummern 10–13 fallen die Schmelzpunkte infolge von Zersetzung aus dem Kurvenverlauf heraus.

15. Lävoglucosan und m-Phenylendiamin.

m-Phenylendiamin wurde durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von wenig schwefliger Säure gereinigt. Die Schmelzen wurden in Röhrchen hergestellt.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftaupunkt °C	Schmelzpunkt °C
1	—	0,0	61,5	63,0
2	10,0	10,0	45,0	59,0
3	20,0	20,0	45,0	54,0
4	30,0	30,0	45,0	47,5
5	35,0	35,0	45,0	60,0
6	40,0	40,0	45,0	78,5
7	50,0	50,0	45,0	102,0
8	60,0	60,0	45,0	121,0

9	70,0	70,0	45,0	130,0
10	85,0	85,0	45,0	144,0
11	90,0	90,0	45,0	151,5
12	—	100,0	178,0	179,5

In diesem System tritt ein einfaches Eutektikum bei 32% Lävoglucosan und 45° auf. Die lävoglucosanreichsten Schmelzen zeigen infolge von Zersetzung wieder Abweichungen vom normalen Kurvenverlauf.

16. Lävoglucosan und p-Phenylendiamin.

p-Phenylendiamin wurde durch viermalige Kristallisation aus Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure rein erhalten. Die Komponenten wurden in kleinen Röhrchen verschmolzen.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftaupunkt °C	Schmelzpunkt °C
1	—	0,0	139,0	140,0
2	10,0	10,0	94,0	136,5
3	20,0	20,0	94,0	132,5
4	30,0	30,0	94,0	127,0
5	40,0	40,0	94,0	120,0
6	50,0	50,0	94,0	110,0
7	55,0	55,0	94,0	103,5
8	60,0	60,0	94,0	100,0
9	65,0	65,0	94,0	114,5
10	70,0	70,0	94,0	128,0
11	80,0	80,0	94,0	136,5
12	90,0	90,0	94,0	144,5
13	—	100,0	176,0	178,5

Die lävoglucosanreichsten Schmelzen liefern infolge Zersetzung abweichende Schmelzpunkte. Das System enthält ein einfaches Eutektikum bei 60% Lävoglucosan und 94°.

17. Lävoglucosan und p-Aminobiphenyl.

p-Aminobiphenyl wurde durch Reduktion von p-Nitrobiphenyl[1]) dargestellt und durch Umkristallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Die Komponenten wurden in Röhrchen verschmolzen; die Schmelzen erstarrten langsam.

[1]) A. Osten, B. **7**, 171 (1874).

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1	—	0,0	52,0	53,0
2	5,0	5,0	51,0	164,0
3	10,0	10,0	51,0	164,0
4	30,0	30,0	51,0	164,0
5	50,0	50,0	51,0	164,0
6	65,0	65,0	51,0	164,0
7	70,0	70,0	51,0	164,0
8	90,0	90,0	107,5	164,0
9	95,0	95,0	144,5	164,0
10	—	100,0	177,0	179,0

Das System weist eine ausgedehnte Mischungslücke zwischen 2% bis 95% Lävoglucosan auf. Zum Auftreten einer Verbindung innerhalb der Mischungslücke kommt es nicht, wie der Verlauf der Auftaukurve zeigt.

18. Lävoglucosan und p-Aminoazobenzol.

p-Aminoazobenzol wurde nach Reinigung über das salzsaure Salz durch Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten. Die Komponenten wurden in Röhrchen verschmolzen.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1	—	0,0	125,0	127,0
2	10,0	10,0	114,0	120,0
3	20,0	20,0	114,0	125,0
4	25,0	25,0	114,0	130,0
5	30,0	30,0	114,0	134,5
6	40,0	40,0	114,0	139,5
7	50,0	50,0	114,0	142,0
8	60,0	60,0	114,0	144,0
9	70,0	70,0	114,0	146,0
10	80,0	80,0	114,0	150,0
11	90,0	90,0	114,0	160,0
12	—	100,0	177,0	179,0

Das Auftau-Schmelzdiagramm zeigt ein einfaches Eutektikum bei 15% Lävoglucosan und 114°; bei den Schmelzen der lävoglucosanreicheren Gemische treten über 135° Zersetzungen auf, die eine Depression der Schmelzpunktskurve zur Folge haben.

19. Lävoglucosan und Diphenyl.

Diphenyl wurde durch fünfmaliges Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten. Die Komponenten wurden in Röhrchen verschmolzen.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1	—	0,0	69,0	70,5
2	10,0	10,0	56,5	171,5
3	20,0	20,0	56,5	174,0
4	50,0	50,0	56,5	174,0
5	60,0	60,0	56,5	174,0
6	80,0	80,0	58,5	174,0
7	85,0	85,0	85,0	174,0
8	90,0	90,0	115,0	175,0
9	—	100,0	176,0	178,5

Das Auftau-Schmelzdiagramm weist eine ausgedehnte Mischungslücke zwischen etwa 12% und 88% Lävoglucosan bei 174° auf. Der Verlauf der Auftaukurve zeigt, daß keine Verbindung auftritt.

20. Lävoglucosan und Diphenylmethan.

Diphenylmethan wurde durch zweimalige Destillation im Vakuum rein erhalten. Die im Röhrchen verschmolzenen Komponenten erstarrten nur bei starker Abkühlung.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1	—	0,0	24,5	26,0
2	5,0	5,0	24,0	172,0
3	20,0	20,0	24,0	172,0
4	50,0	50,0	24,0	172,0
5	80,0	80,0	24,0	172,0
6	90,0	90,0	24,0	172,0
7	95,0	95,0	50,0	172,0
8	—	100,0	177,0	179,0

Das Diagramm zeigt eine ausgedehnte Mischungslücke bei 172°, die fast über das ganze Diagramm verläuft. Zur Ausbildung einer Verbindung kommt es nicht.

21. Lävoglucosan und Diphenylamin.

Diphenylamin lag rein vor.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftaupunkt °C	Schmelzpunkt °C
1	—	0,0	53,0	54,0
2	5,0	5,0	51,5	166,5
3	10,0	10,0	51,5	166,5
4	15,0	15,0	51,5	166,5
5	20,0	20,0	51,5	166,5
6	30,0	30,0	51,5	166,5
7	40,0	40,0	51,5	166,5
8	50,0	50,0	51,5	166,5
9	60,0	60,0	51,5	166,5
10	80,0	80,0	51,5	166,5
11	90,0	90,0	99,5	166,5
12	95,0	95,0	139,0	168,5
13	—	100,0	177,0	179,5

Das System weist, wie das vorangehende, eine ausgedehnte Mischungslücke auf, die bei 166,5° verläuft.

22. Lävoglucosan und Azobenzol.

Azobenzol wurde durch Sublimation und Umkristallisation rein erhalten. Die Proben wurden in Röhrchen verschmolzen; zur Kontrolle wurden einige Proben durch Verreiben der Komponenten hergestellt.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftaupunkt °C	Schmelzpunkt °C
1	—	0,0	67,0	68,0
2	5,0	5,0	66,0	175,0
3	10,0	10,0	66,0	175,0
4	20,0	20,0	66,0	175,0
5	40,0	40,0	66,0	175,0
6	50,0	50,0	66,0	175,0
7	60,0	60,0	66,0	175,0
8	70,0	70,0	66,0	175,0
9	80,0	80,0	66,0	175,0
10	90,0	90,0	114,5	175,0
11	95,0	95,0	145,0	175,0
12	—	100,0	177,0	179,5

Das System weist eine ausgedehnte Mischungslücke auf, die bei 175° verläuft.

23. Lävoglucosan und Benzophenon.

Benzophenon wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Die Komponenten wurden in Röhrchen verschmolzen; die Schmelzen erstarrten ziemlich rasch.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftaupunkt °C	Schmelzpunkt °C
1	—	0,0	47,0	48,0
2	5,0	5,0	45,5	95,0
3	10,0	10,0	45,5	154,5
4	20,0	20,0	45,5	161,0
5	40,0	40,0	45,5	161,0
6	50,0	50,0	45,5	161,0
7	60,0	60,0	45,5	161,0
8	70,0	70,0	45,5	161,0
9	80,0	80,0	45,5	161,0
10	90,0	90,0	87,0	161,0
11	95,0	95,0	131,5	161,0
12	—	100,0	177,0	179,0

Das System weist eine Mischungslücke auf, die von 10% bis 95% Lävoglucosan bei 161° reicht.

24. Lävoglucosan und Tetramethylbenzidin.

Tetramethylbenzidin wurde dargestellt durch Oxydation von Dimethylanilin mittels Bleidioxyd und durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol rein erhalten. Die Schmelzen wurden in Röhrchen hergestellt und erstarrten rasch.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftaupunkt °C	Schmelzpunkt °C
1	—	0,0	193,0	195,0
2	5,0	5,0	166,0	186,0
3	10,0	10,0	166,0	178,5
4	15,0	15,0	166,0	170,0
5	20,0	20,0	166,0	175,0
6	30,0	30,0	166,0	175,0
7	50,0	50,0	166,0	175,0
8	60,0	60,0	166,0	175,0

9	70,0	70,0	166,0	175,0
10	80,0	80,0	166,0	175,0
11	90,0	90,0	166,0	175,0
12	95,0	95,0	166,0	175,0
13	—	100,0	177,0	179,0

Das System weist keine Verbindung, sondern eine ausgedehnte Mischungslücke auf, die von 18% bis 98% Lävoglucosan bei 175° reicht.

25. Lävoglucosan und Tetramethyldiamidodiphenylmethan.

Tetramethyldiamidodiphenylmethan wurde durch dreimaliges Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten. Die im Röhrchen verschmolzenen Komponenten erstarrten langsam.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftaupunkt °C	Schmelzpunkt °C
1	—	0,0	90,0	91,0
2	5,0	5,0	88,5	168,0
3	10,0	10,0	88,5	168,0
4	20,0	20,0	88,5	168,0
5	55,0	55,0	88,5	168,0
6	80,0	80,0	88,5	168,0
7	90,0	90,0	88,5	168,0
8	95,0	95,0	88,5	168,0
9	—	100,0	177,0	179,0

Das System weist eine ausgedehnte Mischungslücke auf, die sich fast durch das ganze Diagramm bei 168° hinzieht.

26. Lävoglucosan und Tetramethyldiamidobenzophenon.

Michlers Keton wurde durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Die Schmelzen der Komponenten, die rasch erstarrten, wurden in Röhrchen hergestellt.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftaupunkt °C	Schmelzpunkt °C
1	—	0,0	172,0	173,0
2	5,0	5,0	148,5	169,5
3	10,0	10,0	148,5	165,5
4	20,0	20,0	148,5	157,5
5	25,0	25,0	148,5	153,5
6	30,0	30,0	148,5	157,0

7	35,0	35,0	148,5	162,0
8	40,0	40,0	148,5	162,0
9	45,0	45,0	148,5	162,0
10	50,0	50,0	148,5	162,0
11	55,0	55,0	148,5	162,0
12	60,0	60,0	148,5	162,0
13	70,0	70,0	148,5	162,0
14	80,0	80,0	148,5	162,0
15	90,0	90,0	148,5	162,0
16	95,0	95,0	148,5	162,0
17	97,5	97,5	148,5	164,0
18	—	100,0	177,0	179,0

Das System weist eine Mischungslücke auf zwischen 31% und 97% Lävoglucosan, die bei 162° verläuft. Zur Ausbildung einer Verbindung innerhalb der Mischungslücke kommt es nicht.

27. Triacetyllävoglucosan und Benzidin.

Triacetyllävoglucosan wurde durch Auflösen von Lävoglucosan in Natronlauge und Hinzufügen von Acetylchlorid hergestellt.[1]) Die Kristalle wurden aus Alkohol umkristallisiert. Die Komponenten wurden in Röhrchen verschmolzen. Die Schmelzen erstarrten z. T. sehr langsam; Nr. 5, 6, 7 erst nach etwa achttägigem Stehen im Exsikkator.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftaupunkt °C	Schmelzpunkt °C
1	—	0,0	127,0	128,0
2	10,0	10,0	73,0	123,0
3	20,0	20,0	73,0	117,0
4	30,0	30,0	73,0	110,0
5	40,0	40,0	73,0	102,0
6	50,0	50,0	73,0	93,5
7	60,0	60,0	73,0	82,5
8	70,0	70,0	73,0	78,5
9	80,0	80,0	73,0	92,0
10	90,0	90,0	73,0	102,0
11	—	100,0	108,5	110,0

Das System weist ein einfaches Eutektikum bei 67% Triacetyllävoglucosan und 73° auf.

[1]) **Amé Pictet** und **Jean Sarasin,** Helvetica Chimica Acta I, 91 (1918).

28. Triacetyllävoglucosan und Tolidin.

Die Schmelzen, die in Röhrchen hergestellt wurden, erstarrten erst nach langer Zeit.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1	—	0,0	128,0	129,0
2	20,0	20,0	84,0	121,0
3	40,0	40,0	84,0	111,0
4	50,0	50,0	84,0	105,0
5	60,0	60,0	84,0	97,0
6	70,0	70,0	84,0	86,0
7	80,0	80,0	84,0	96,0
8	90,0	90,0	84,0	105,0
9	—	100,0	108,5	110,0

Das System liefert keine Verbindung, sondern ein einfaches Eutektikum bei 71% Triacetyllävoglucosan und 84°.

29. Triacetyllävoglucosan und Dianisidin.

Die in Röhrchen hergestellten Schmelzen erstarrten langsam.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1	—	0,0	135,0	136,0
2	10,0	10,0	88,5	132,0
3	30,0	30,0	88,5	122,5
4	50,0	50,0	88,5	111,0
5	60,0	60,0	88,5	104,0
6	70,0	70,0	88,5	94,5
7	80,0	80,0	88,5	96,0
8	90,0	90,0	88,5	105,0
9	—	100,0	109,0	110,0

Das System zeigt ein einfaches Eutektikum bei 75% Triacetyllävoglucosan und 88,5°.

30. Tribenzoyllävoglucosan und Benzidin.

Das Benzoylderivat des Lävoglucosans wurde nach Angabe von K. Hess[1]) hergestellt. Die in Röhrchen verschmolzenen Komponenten erstarrten teilweise sehr langsam.

[1]) **K. Hess,** Annalen **435,** 101 (1924).

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1	—	0,0	127,0	128,0
2	10,0	10,0	118,0	125,5
3	15,0	15,0	118,0	122,0
4	20,0	20,0	118,0	124,0
5	30,0	30,0	118,0	138,0
6	40,0	40,0	118,0	148,5
7	50,0	50,0	118,0	158,5
8	60,0	60,0	118,0	167,0
9	70,0	70,0	118,0	175,5
10	80,0	80,0	118,0	183,0
11	90,0	90,0	118,0	190,5
12	—	100,0	197,0	198,5

Das System gibt keine Verbindung, es zeigt ein einfaches Eutektikum bei 18% Tribenzoyllävoglucosan und 118°.

31. Tribenzoyllävoglucosan und Tolidin.

Die Komponenten wurden in Röhrchen verschmolzen. Das Durcherstarren erforderte ebenfalls einige Tage.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1	—	0,0	128,0	129,0
2	10,0	10,0	120,0	127,0
3	20,0	20,0	120,0	124,0
4	30,0	30,0	120,0	129,5
5	40,0	40,0	120,0	141,5
6	50,0	50,0	120,0	153,0
7	60,0	60,0	120,0	164,0
8	70,0	70,0	120,0	174,0
9	80,0	80,0	120,0	183,5
10	90,0	90,0	120,0	191,0
11	—	100,0	197,0	198,5

Das System bildet ein einfaches Eutektikum bei 25% Tribenzoyllävoglucosan und 120°.

32. Tribenzoyllävoglucosan und Dianisidin.

Das Verschmelzen der Komponenten erfolgte in Röhrchen. Die Schmelzen erstarrten sehr langsam, besonders die von Nr. 4 und 5.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1	—	0,0	135,0	136,0
2	10,0	10,0	127,0	133,5
3	15,0	15,0	127,0	131,0
4	20,0	20,0	127,0	129,5
5	30,0	30,0	127,0	140,0
6	40,0	40,0	127,0	151,0
7	50,0	50,0	127,0	160,0
8	60,0	60,0	127,0	168,5
9	70,0	70,0	127,0	176,5
10	80,0	80,0	127,0	184,5
11	90,0	90,0	127,0	191,5
12	—	100,0	197,0	198,5

Das System weist ein einfaches Eutektikum bei 19% Tribenzoyllävoglucosan und 127° auf.

33. Tribenzoyllävoglucosan und p,p'-Diamidodiphenylmethan.

Die Schmelzen der Komponenten wurden in Röhrchen hergestellt; sie erstarrten ohne Schwierigkeit.

Nr.	Einwage von Lävoglucosan mg	Gew. %	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1	—	0,0	86,0	87,0
2	5,0	5,0	82,0	95,5
3	10,0	10,0	82,0	106,5
4	20,0	20,0	82,0	123,0
5	30,0	30,0	82,0	136,0
6	40,0	40,0	82,0	147,5
7	50,0	50,0	82,0	158,0
8	70,0	70,0	82,0	176,5
9	85,0	85,0	82,0	187,5
10	95,0	95,0	82,0	194,5
11	—	100,0	197,5	198,5

Das System liefert keine Verbindung, sondern weist ein einfaches Eutektikum auf, das bei etwa 1% Tribenzoyllävoglucosan und 82° liegt.